

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 2 日
Date of Application:

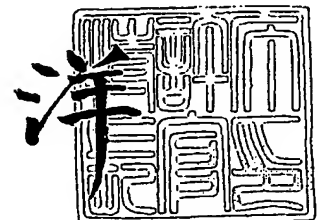
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 0 4 9 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 7 0 4 9 8]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TTP101009
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07F 7/04
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社高分子研究
 所内
 【氏名】 田中 康裕
【特許出願人】
 【識別番号】 000000206
 【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
 【代表者】 常見 和正
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012254
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

第 1 段で、 SiX_4 （但し、X はハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと R^1OH （但し、 R^1 は炭素数 1～4 の炭化水素基である。）で示されるアルコールとを反応させて $\text{XS i (OR}^1\text{)}_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第 2 段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数 1～4 の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $\text{R}^2_2\text{NS i (OR}^1\text{)}_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項 2】

該第 1 段の反応を、酸触媒の存在下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項 3】

該酸触媒が、反応により副生する HX であることを特徴とする請求項 2 に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項 4】

該第 1 段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする請求項 1～3 に記載のトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【請求項 5】

該 SiX_4 、 R^1OH 、 R^2_2NH 、 $\text{XS i (OR}^1\text{)}_3$ および $\text{R}^2_2\text{NS i (OR}^1\text{)}_3$ における X がクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする請求項 1～4 に記載のトリエトキシジエチルアミノシランの製造方法。

【審類名】明細書

【発明の名称】シラン化合物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

アルコキシ（ジアルキルアミノ）シランは、アミノ基の導入にアルコキシシランにグリニヤール試薬を反応させる方法以外に、ハロゲン化アルコキシシランを原料として製造する方法が知られている。

【0003】

上記のハロゲン化アルコキシシランの製造方法としては、従来、非特許文献1（J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年）並びに非特許文献2（Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年）において、テトラクロロシランとアルコールを反応させて製造する方法が開示されている。

しかしながら、非特許文献1において、テトラクロロシランとアリルアルコールを用いる実験例では、トリアリルオキシクロロシランを主生成物として得ようとする実験条件において、その収率は53%でありより高い収率が望まれるのは言うまでもない。その他の種類のアルコキシクロロシラン、例えばクロロトリメチルシラン、クロロトリエトキシシラン、ジクロロジエトキシシランやトリクロロエトキシシランについては、沸点などの物性値の記載があることから、合成可能であることは推定されるが、収率に関しては何ら記載されていない。

また、非特許文献2においては、実験条件など詳細は不明であるが、ケミカルアブストラクト番号100:34098に記載の論文要旨によれば、ハロゲン化アルコキシシランとしてクロロエトキシシラン類のうち、エトキシ基を1つ導入したトリクロロエトキシシランは90%、2つ導入したジクロロジエトキシシランは95%の収率で得られるが、3つ導入したクロロトリエトキシシランでは80%と低収率になることが示されている。さらに記載の反応条件は反応温度が100℃から145℃であり、より低温であることが望まれる。

【0004】

一方、特許文献1（特開平5-310751号公報）においては、テトラクロロシランとテトラアルコキシシランを反応させて製造する方法が提案されている。実施例の収率は高々60から75%で、より高い収率で得られる方法が望まれている。

【0005】

さらに、クロロトリエトキシシランについては、非特許文献3（Zhurnal Obshchei Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年）において、0.02~1.0wt%のエタノール存在下でテトラクロロシランとテトラアルコキシシランを40℃の加温条件下反応させて、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が原料組成中のClを基準にする最高90%の収率で得られることが開示されている。しかしながら前項までに例示した収率と同様に、コスト計算上より重要である原料組成中のSiを基準にすると82%であり、より高い収率が望まれていることには変わりはない。また、加温することなく実施できることが望ましい。

【0006】

また、非特許文献4（Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140-2）には、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ と Et_2NH とを反応させて $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$ が得られることが報告されている。

しかしながら一旦 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ を単離精製することは少なからず物質損失を引き

起こし、さらには精製工程が増加するので好ましくない。

【0007】

【特許文献1】特開平5-310751号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 68巻, 70ページ, 1946年

【非特許文献2】Khimiya i Industriya, 6号, 248ページ, 1983年

【非特許文献3】(Zhurnal Obshchei Khimii, 65巻, 1142ページ, 1995年)

【非特許文献4】Trudy Instituta -Moskovskii Khimiko-Tekhnokogcheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva (1972), No. 70 140-2

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

すなわち、本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと R^1OH （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるアルコールとを反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基であり、一つのN上の2つの R^2 は同一であっても異なっても良い。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法に関する。

【0010】

また、本発明は、第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示される該第1段の反応を、特殊な冷却装置を用いず、反応に伴う吸発熱を制御して、40℃以下の温度に制御することを特徴とする上記のトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法に関する。

【0011】

また、本発明は、該第1段の反応で得られた反応混合物を単離精製すること無く、ジアルキルアミンと反応させることを特徴とする上記のトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの製造方法に関する。

【0012】

また、本発明は、該 SiX_4 、 R^1OH 、 R^2_2NH 、 $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ および $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ におけるXがクロルであり、かつ、 R^1 および R^2 がエチルであることを特徴とする上記のトリエトキシ（ジエチルアミノ）シランの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを、高収率で提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のハロゲン化アルコキシシランの製造方法で用いられる SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランとしては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラプロモシランなどが挙げられる。中でも、テトラクロロシランが好ましい。

【0015】

R^1OH で示されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール

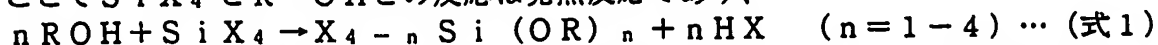
、2-プロパノール、1-ブタノールなどが挙げられる。中でも、エタノールが好ましい。

【0016】

SiX_4 と R^1OH との反応は、溶媒を用いなくても進行するが、原料および反応生成物と反応しないような溶媒を用いて行うこともできる。溶媒を用いる場合、溶媒としては、 n -ヘプタン、トルエン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。

【0017】

ここで SiX_4 と R^1OH との反応は発熱反応であり、



に従って HX が発生する。この反応により原料 SiX_4 は $\text{X}_4 - m\text{Si(OR)}_m$ ($m=0-4$) から成る平衡混合物に変換される。発生した HX はこれら $\text{X}_4 - m\text{Si(OR)}_m$ ($m=0-4$) の相互変換に対し優れた触媒作用を示し、この作用を利用すると反応時間短縮の効果が得られるので、反応系中にとどめておくことが極めて望ましい。反応加速作用および自己冷却作用

【0018】

一方、 HX の反応物への溶解は吸熱反応である。混合方法や反応容器を種々検討することにより、特殊な冷却装置を用いず、反応に伴う吸発熱を制御して、これまでにない、低温かつ短時間で反応を進行させる条件を見出すに至った。

すなわち、本願発明の HX は、反応加速作用および自己冷却作用を有する。

【0019】

反応温度は、 $-50 \sim 40^\circ\text{C}$ が好ましく、 $-20 \sim 30^\circ\text{C}$ が特殊な冷却設備を必要しない観点からより最も好ましい。 -20°C までの冷却は HX の溶解に伴う吸熱を効果的に利用すると自己冷却により達成され、即ち外部からの冷却を必要としない。これはコスト的に非常に好ましい。また溶解による吸熱を効果的に利用すると言う事はおのずと HX の溶解量も増加し、触媒作用による反応時間短縮効果が強く発揮される。一方 40°C 以上では反応溶液からの脱 HX が顕著になり、反応時間短縮効果が無くなる。脱 HX を抑制するには反応容器を耐圧構造とし密閉可能にすれば解決できるが、相応の余分のコストがかかる上に安全対策上のコストも生じるため好ましくない。

【0020】

反応時間は通常 $0.25 \sim 72 \text{ hr}$ でテトラハロシランおよびアルコールおよび溶媒の種類と量、および反応温度などによって制御でき、 $0.25 \sim 3 \text{ hr}$ とするのが好ましい。また、場合によれば、 $-20 \sim 5^\circ\text{C}$ で $0.25 \sim 24 \text{ hr}$ 反応した後、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ で $0.25 \sim 72 \text{ hr}$ 反応することが好ましい。

【0021】

SiX_4 と ROH の割合は、 XS i(OR)_3 を目的とする場合、 $\text{SiX}_4 : \text{ROH} = 1 : 2.6 \sim 1 : 3.3$ が好ましく、 $1 : 2.9 \sim 1 : 3.1$ がより好ましい。

【0022】

SiX_4 と Si(OR)_4 との反応で得られた XS i(OR)_3 は、単離することなく、 R^2_2NH で表されるジアルキルアミンと反応させてトリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランを得ることができる。 R^2_2NH としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、メチルエチルアミンなどが挙げられる。中でも、ジエチルアミンが好ましい。

【0023】

XS i(OR)_3 と R^2_2NH との反応では、 R^2_2NH が安価であれば、反応により生成する HX の捕捉も兼ねて大過剰の R^2_2NH を用いる方法が簡便で好ましい。過剰の R^2_2NH を用いない場合には、反応により生成する HX の捕捉を目的としてトリエチルアミンなどの3級アミンを混合することができる。反応温度は、 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 120^\circ\text{C}$ がより好ましく、さらには $10 \sim 30^\circ\text{C}$ が、加温または冷却設備を必要としない観点からも最も好ましい。反応時間は $0.25 \sim 120 \text{ hr}$ とすることができ、 $0.25 \sim 3 \text{ hr}$ が好ましい。

【0024】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【実施例】

【0025】

(実施例1) 市販の SiCl_4 0.145 mol をあらかじめ内部を窒素雰囲気にした 100 ml のフラスコに入れ、氷浴で 2℃ 程度まで冷却し、良く攪拌しながら EtOH 0.440 mol をマイクロフィーダーを用いて 1 時間かけて SiCl_4 中に注入した。この場合の $\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$ モル比は 3.0 になる。注入中反応温度は徐々に低下し、-20℃ に至った。そのまま 3 時間攪拌し、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みの Si 基準で $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が 87% 生成していた。別途あらかじめ内部を窒素雰囲気にした 1000 ml のフラスコ中にジエチルアミン 125 ml を入れ、この溶液に得られた反応混合物を滴下し、室温で 3 時間攪拌後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みの Si 基準で $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$ が 79% 生成していた。

【0026】

(比較例1)

市販の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 0.145 mol と EtOH 0.020 mol をあらかじめ内部を窒素雰囲気にした 100 ml のフラスコに入れ、室温で攪拌しながら SiCl_4 0.050 mol を滴下した。 EtOH を反応に用いた場合、 SiCl_4 と反応し、形式的に $4\text{EtOH} + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{OEt})_4 + 4\text{HCl}$ に従って、系中で $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と HCl が発生する。この式による物質変換を基に、実質的な原料組成を計算すると、 $\text{SiCl}_4 : \text{Si}(\text{OEt})_4 = 1 : 3.33$ 、触媒量は 10 モル% となる。終夜放置後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ が仕込みの Si 基準で 86% 生成していた。別途あらかじめ内部を窒素雰囲気にした 1000 ml のフラスコ中にジエチルアミン 80 ml と脱水ヘプタン 500 ml を入れ、この溶液に得られた反応混合物を滴下し、室温で 2 時間攪拌後、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、仕込みの Si 基準で $\text{Et}_2\text{NSi}(\text{OEt})_3$ が 75% 生成していた。

【0027】

(参考例1)

市販の $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ (ガスクロマトグラフィー純度 96%) 0.050 mol とジエチルアミン 0.050 mol をトリエチルアミン 0.10 mol の存在下 100 ml のヘプタン中室温で終夜反応させたところ、目的のトリエトキシ(ジエチルアミノ)シランを 93% とテトラエトキシシランを 6% 含む混合物が生成していることをガスクロマトグラフィーで確認した。

【0028】

前3項の結果より、連続反応の2工程目のアミノ化反応は、ガスクロマトグラフィー分析の精度などを勘案して、 $93 \pm 3\%$ 程度で進行すると判断できる。実質的に連続反応の1工程目の収率が、全体としての収率を左右する大きな要因となるのは明らかである。よって以下の参考例では、連続反応の第1工程について記述する。

【0029】

(参考例2)

$\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$ モル比を 3.4 にして、実施例1と同様の操作で SiCl_4 と EtOH の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ は 57% 生成していた。

【0030】

(参考例3)

$\text{EtOH}/\text{SiCl}_4$ モル比を 3.3 にして、実施例1と同様の操作で SiCl_4 と EtOH の反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、 $\text{ClSi}(\text{OEt})_3$ は 57% 生成していた。

t)₃は67%生成していた。

【0031】

(参考例4)

EtOH/SiCl₄ モル比を3.2にして、実施例1と同様の操作でSiCl₄とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)₃は77%生成していた。

【0032】

(参考例5)

EtOH/SiCl₄ モル比を3.1にして、実施例1と同様の操作でSiCl₄とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)₃は86%生成していた。

【0033】

(参考例6)

EtOH/SiCl₄ モル比を3.05にして、実施例1と同様の操作でSiCl₄とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)₃は87%生成していた。

【0034】

(参考例7)

EtOH/SiCl₄ モル比を2.95にして、実施例1と同様の操作でSiCl₄とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)₃は87%生成していた。

【0035】

(参考例8)

EtOH/SiCl₄ モル比を2.9にして、実施例1と同様の操作でSiCl₄とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)₃は90%生成していた。

【0036】

(参考例9)

EtOH/SiCl₄ モル比を3.85にして、実施例1と同様の操作でSiCl₄とEtOHの反応を行い、ガスクロマトグラフィーで反応混合物を分析すると、ClSi(OEt)₃は88%生成していた。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 従来技術の問題点を解決し、トリアルコキシ（ジアルキルアミノ）シランの新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 第1段で、 SiX_4 （但し、Xはハロゲンである。）で示されるテトラハロシランと R^1OH （但し、 R^1 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるアルコールとを反応させて $\text{XSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシハロシランを得た後、第2段で R^2_2NH （但し、 R^2 は炭素数1～4の炭化水素基である。）で示されるジアルキルアミンを反応させることを特徴とする、 $\text{R}^2_2\text{NSi}(\text{OR}^1)_3$ で示されるトリアルコキシジアルキルアミノシランの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-070498
受付番号	50400412244
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 3月12日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 0 7 0 4 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/012839

International filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-070498
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse